

Правительство Российской Федерации
Санкт-Петербургский государственный университет
Геологический факультет

**РАБОЧАЯ ПРОГРАММА
УЧЕБНОЙ ДИСЦИПЛИНЫ**

Методы рентгеновской дифракции поликристаллов

Язык(и) обучения _____ *русский* _____

Трудоёмкость _____ **3** _____ **зачётных единиц**

Регистрационный номер
рабочей программы:

<i>код года утверждения</i>	/	<i>код факультета или иного структурного подразделения</i>	/	<i>порядковый номер или шифр</i>
---------------------------------	---	--	---	--------------------------------------

Санкт-Петербург
2011

Раздел 1. Характеристики, структура и содержание учебных занятий

1.1. Цели и задачи учебных занятий

Дисциплина «Методы рентгеновской дифракции поликристаллов» является экспериментальной основой для выполнения минералогических, геохимических, кристаллохимических исследований в области диагностики и кристаллохимической характеристики минералов, а также для выполнении работ по ряду других геологических дисциплин. Студенты-магистранты проходят данный курс в 1 семестре по выбору.

Задачи программы:

Дать студентам основные представления о рентгендифракционных методах исследования кристаллических веществ в условиях переменной температуры, т. е. о методе терморентгенографии. Курс направлен на решение специальных задач, таких как определение термического расширения минералов, приводящего к растрескиванию горных пород; исследование термических фазовых и структурных превращений, протекающих с образованием и/или разложением минеральных веществ в Земной коре. Студенты готовятся также к интерпретации экспериментальных данных с минералогическо-геохимической точки зрения.

1.2. Требования к подготовленности обучающегося к освоению содержания учебных занятий (пререквизиты)

Для успешного освоения дисциплины студент должен иметь предварительную подготовку по кристаллографии, кристаллохимии, рентгенофазовому анализу, минералогии в объеме бакалавриата.

1.3. Перечень формируемых компетенций (результаты обучения)

Способность планирования терморентгендифракционного эксперимента. Практические навыки обработки дифракционных данных с целью получения количественных характеристик термического расширения. Способность использовать полученные знания в своей профессиональной деятельности.

1.4. Знания, умения, навыки, осваиваемые обучающимся

Представление об основных правилах и закономерностях термического поведения твердых тел, в первую очередь термического расширения: причины резкой анизотропии расширения; структурный механизм и природа термического расширения, связь с термическими колебаниями атомов. Выявление основ структурной интерпретации характеристик термического расширения, т. е. выявление связи «термическое расширение – кристаллическая структура».

1.5. Перечень и объём активных и интерактивных форм учебных занятий

Лекции - 10 часов, семинары - 10 часов, практические занятия - 10 часов, самостоятельные занятия - 54 часа.

1.6. Организация учебных занятий

Трудоёмкость, объёмы учебной работы и наполняемость групп обучающихся

	Аудиторная учебная работа обучающихся	Самостоятельная работа	ых	
--	---------------------------------------	------------------------	----	--

Код модуля в составе дисциплины, практики и т.п.	лекции	семинары	консультации	практические занятия	лабораторные работы	контрольные работы	коллоквиумы	текущий контроль	промежуточная аттестация	под руководством преподавателя	в присутствии преподавателя	в т.ч. с использованием методических	текущий контроль	промежуточная аттестация	Объём активных и интерактивных форм учебных занятий	Трудоёмкость
	студентов	студентов	студентов	студентов	студентов	студентов	студентов	студентов	студентов	студентов	студентов	студентов	студентов	студентов		
<i>по формам обучения</i>																
	10	10		10					2	34		20		25	20	3
ИТОГО:	10	10		10					2	34		20		25	20	3

Виды, формы и сроки

текущего контроля успеваемости и промежуточной аттестации

Код модуля в составе дисциплины, практики и т.п.	Промежуточная аттестация		Текущий контроль	
	Виды	Сроки	Формы	Сроки
<i>очная форма обучения</i>				
Модули не предусмотрены	экзамен	с	два контрольных теста	5 и 10 недели семестра

1.7. Структура и содержание учебных занятий

1. Аппаратура и методики дифрактометрии в комнатных и специальных условиях (температура, авление, разные среды). Лекций - 3 час., семинары - 3, практие занятия - 2 час.

Тема 1. Основные схемы фокусировки в порошковых дифрактометрах и фотокамерах, достоинства и недостатки: дифрактометры по Брэггу-Брентано, Зеemanу-Болину, Дебаю-Шерреру; съемка на отражение и прохождение, камеры Гинье и Гондольфи. Монохроматоры, схемы фокусировки с монохроматорами, фильтрами, зеркалами Гебеля. Счетчики точечные (нульмерные), позиционные (одномерные), плоскостные (двумерные). Особенности измерения интенсивности и геометрии дифракционной картины на дифрактометрах со схемой фокусировки по Бреггу-Брентано. Геометрические искажения дифракционного профиля при съемке.

Тема 2. Требования к аппаратуре для терморентгенографии. Режимы нагревания. Способы нагревания (нагреватели). Держатели образца. Основные узлы приставок к дифрактометрам Stoe и Ultima, используемым на кафедре кристаллографии СПбГУ. Калибровка камеры по температуре (измерение температуры). Режим съемки: непрерывное / дискретное (с заданным шагом по температуре) изменение температуры. Получение экспериментальных данных: температура – углы дифракции, интенсивности. Представление экспериментальных данных: 2D- и 3D-изображения температурного изменения дифракционной картины.

Тема 3. Специальные методики терморентгенографии: методика исследования твердофазных превращений; методика съемки в режиме плавающей температуры; методика исследования процессов плавления; методика получения наноматериалов в процессе дегидратации при комнатной температуре путем понижения давления; методика количественного фазового анализа; методика съемки текстурированного препарата.

Тема 4. Обработка первичных дифракционных данных в порошковой дифрактометрии с использованием программного комплекса PDWin (Powder Diffraction for Windows) и комплекса "Определение тензора термического расширения кристаллических веществ методом терморентгенографии – ThetaToTensor (TTT)".

2. Специальная задача порошковой терморентгенографии - определение главных значений тензора термического расширения. Лекций – 6 час., семинары - 6 час., практические занятия - 7 час.

Тема 1. Методика определения главных значений тензора термического расширения. Программный

комплекс "Определение тензора термического расширения кристаллических веществ методом терморентгенографии – ThetaToTensor (ТТТ)". Уточнение индирования. Определение параметров элементарной ячейки фаз при различных температурах. Температурная зависимость параметров решетки. Исследование температурной зависимости параметров решетки – аппроксимация полиномами 1-3 степени, экспонентой и т.п. Определение тензора термического расширения. Коэффициенты термического расширения. Характеристическая поверхность тензора термического расширения и ее сечения.

Тема 2. Возможности и необходимость использования in situ методов термического анализа (ДТА, ДСК и ТГ) и дилатометрии. Определение коэффициентов термического расширения по данным дилатометрии.

Тема 3. Анализ температурной зависимости параметров решетки: исследование фазовых превращений, обнаруживаемых по изменению зависимости (исследование температурной зависимости полуширины дифракционных пиков $2W(t)$ с целью обнаружения полиморфных переходов II рода); анализ сингулярных точек на кривых зависимости «температура – параметры решетки» («включение» шарнирного механизма; корреляция «излом на температурной зависимости параметров – температура стеклования» при исследовании стеклообразующих материалов; другие процессы, протекающие в веществе, например окисление – восстановление).

Тема 4. Кристаллохимическая интерпретация характеристик термического расширения. Зависимость величины термического расширения от прочности химических связей (зависимость от размера катиона; зависимость от заряда катиона и аниона; зависимость от размерности анионного комплекса). Структурный механизм термического расширения (**шарниры***; **сдвиги***; развороты полиэдров). Термические вибрации атомов и жестких анионных комплексов. Разделение термических деформаций на компоненты.

3. Специальные задачи порошковой дифрактометрии - исследования в наноминералогии. Лекций – 1 час, семинары – 1 час, практические занятия – 1 час.

Раздел 2. Обеспечение учебных занятий

2.1. Методическое обеспечение

2.1.1. Методическое обеспечение аудиторной работы

Базы данных ICSD (база структур неорганических соединений) и ICDD (международная база порошковых рентгенодифракционных данных); программные комплексы DTP&DTC, TTT, PDWin, программы «Index», «Unit Cell», «Atoms», расчетные программы Excel.

2.1.2. Методическое обеспечение самостоятельной работы

Базы данных ICSD (база структур неорганических соединений) и ICDD (международная база порошковых рентгенодифракционных данных); **программные комплексы DTP&DTC, TTT, PDWin, программы «Index», «Unit Cell», «Atoms», расчетные программы Excel.**

2.1.3. Методика проведения текущего контроля успеваемости и промежуточной аттестации и критерии оценивания

Контрольные письменные тесты и решение практической задачи.

Правильные ответы в тестах - 5, отдельные ошибки - 4, правильные ответы на 50% вопросов - 3, менее 50% - 2. **Задача:** определение по экспериментальным данным термического расширения вещества (сначала

2.1.4. Методические материалы для проведения текущего контроля

2.1.4.1. Программные комплексы PDWin (Powder Diffraction for Windows) и TTT

2.1.4.2. Перечень примерных контрольных вопросов и практических заданий по всем разделам программы:

Рентгенодифракционная аппаратура

- Основные схемы фокусировки (Брэгга-Брентано, зеемана-Балина, дебая-Шерера) рентгеновских дифрактометров; съемки на отражение и на прохождение
- Монохроматоры, схемы фокусировки с монохроматором, фильтры
- Геометрические искажения дифракционного профиля при съемке, учет систематических ошибок
- Дифрактометрия в специальных условиях (температура, давление, вакуум и иные среды); метод терморентгенографии, требования к аппаратуре (нагреватель, держатель образца, измерение температуры)
- Задачи обработки дифракционных данных, решаемые программным комплексом PDWin - Powder Diffraction for Windows
- Калибровка термокамеры по температуре (измерение температуры)
- Методика осуществления терморентгеновского эксперимента
- Специальные методики терморентгенографии
- Методика определения главных значений тензора термического
- Анализ температурной зависимости параметров решетки
- Кристаллохимическая интерпретация характеристик термического

Практические задачи

- Определение параметров кристаллической решетки однофазных твердых растворов, включая уточнение индицирования на примере изоморфных рядов (моноклинные $\text{Li}_x\text{Na}_{1-x}\text{V}_2\text{O}_6$, $\text{Na}_x\text{K}_{1-x}\text{V}_2\text{O}_6$, $(\text{Na}_x\text{K}_{1-x})\text{B}_9\text{O}_{15}$, триклинные $(\text{Na}_x\text{K}_{1-x})_4\text{B}_8\text{O}_{14}$ и др.). Каждый студент уточняет параметры кристаллической решетки твердых растворов разного состава.

- Определение главных значений тензора термического расширения с использованием температурных зависимостей параметров элементарной ячейки, построение характеристической поверхности тензора; интерпретация характера термического расширения. Исследуемые фазы - лардереллит $\text{NH}_4\text{B}_5\text{O}_8 \times 2\text{H}_2\text{O}$, кальцитоподобная, арагонитоподобная и псевдофатеритовая модификации LuVO_3 и NdVO_3 , $\text{YBaNa}(\text{VO}_3)_2$, $\text{ScBaNa}(\text{VO}_3)_2$, $\text{Sr}_3\text{B}_2\text{SiO}_8$ и др. Задание включает решение нескольких задач, каждая из которых может рассматриваться как самостоятельная (поиск твердофазных превращений; определение коэффициентов тензора термического расширения, интерпретация термического расширения).

2.1.4.3. Примерный перечень вопросов к экзамену по всем разделам учебной дисциплины

Аппаратура и методики дифрактометрии в комнатных условиях

- Схемы фокусировки в порошковых дифрактометрах по Брэггу-Брентано (с монохроматорами на первичном и/или дифрагированном пучках) в сопоставлении с фокусировкой Дебая-Шерера, съемка на отражение, достоинства и недостатки.
- Схемы фокусировки в порошковых дифрактометрах по Зеemannу-Болину в сопоставлении с камерой Дебая-Шерера, достоинства и недостатки.
- Основные схемы фокусировки в порошковых камерах, схемы Гинье и Гондольфи, достоинства и недостатки.
- Схемы фокусировки в порошковых дифрактометрах по Брэггу-Брентано (с монохроматорами на первичном и/или дифрагированном пучках) в сопоставлении с фокусировкой Дебая-Шерера, съемка на прохождение, достоинства и недостатки.
- Первичная обработка экспериментальных данных: поиск точек фона, понятие «сглаживания» экспериментальных данных, аппроксимация фона, поиск и определение пиков по второй производной, разделение α_1 - α_2 -пиков, разделение перекрывающихся пиков (PDWin - Powder Diffraction for Windows) .
- Аппроксимация дифракционного профиля (profil fitting): форма дифракционной линии (PDWin - Powder Diffraction for Windows). Критерии расходимости.
- Особенности измерения интенсивности и геометрии дифракционной картины на дифрактометрах со схемой фокусировки по Брэггу-Брентано. Геометрические искажения дифракционного профиля при съемке. Учет систематических ошибок.

Аппаратура и методики терморентгенографии

- Требования к терморентгеновской аппаратуре.
- Основные узлы приставок к дифрактометрам Stoe и Ultima (приставка Anton PAAR), используемых на каф. кристаллографии (общность и различие).
- Держатели образца
- Способы нагревания (нагреватели). Режимы нагревания.
- Калибровка камеры по температуре (измерение температуры)
- Методика исследования твердофазных превращений

- Методика количественного фазового анализа
- Методика съемки текстурированного препарата
- Методика съемки в режиме плавающей температуры
- Методика исследования процессов плавления
- Методика получения наноматериалов в процессе дегидратации при комнатной температуре путем понижения давления
- Методика исследования температурной зависимости полуширины дифракционных пиков $2W(t)$ с целью обнаружения полиморфных переходов II рода
- Представление результатов. 2D- и 3D-изображения температурного изменения дифракционной картины

Определение главных значений тензора термического расширения

- Обработка первичных данных. Уточнение индицирования. Определение параметров элементарной ячейки фаз при различных температурах
- Построение, аппроксимация температурной зависимости параметров кристаллической решетки
- Анализ температурной зависимости параметров решетки: возможные фазовые превращения, обнаруживаемые по изменению характера зависимости
- Анализ сингулярных точек на кривых зависимости «температура – параметры решетки», их кристаллохимическая природа
- Коэффициенты тензора термического расширения, характеристическая поверхность тензора, ее сечения

Кристаллохимическая интерпретация характеристик термического расширения

- Зависимость величины термического расширения от прочности химических связей (зависимость от размера катиона; зависимость от заряда катиона и аниона; зависимость от размерности анионного комплекса)
- Структурный механизм термического расширения (шарниры, сдвиги, развороты полиэдров)
- Термические вибрации атомов и жестких анионных комплексов
- Разделение термических деформаций на компоненты
- Анизотропия термического расширения, ее интерпретация, примеры
-

2.2. Кадровое обеспечение

2.2.1. Требования к образованию и (или) квалификации штатных преподавателей и иных лиц, допущенных к преподаванию дисциплины

Преподаватели с высшим специальным образованием (специальность - кристаллография)

2.2.2. Требования к обеспеченности учебно-вспомогательным и (или) иным

Учебно-вспомогательный персонал должен обладать навыками организации работы с программными комплексами

2.2.3. Методические материалы для оценки обучающимися содержания и

Не предусмотрены

2.3. Материально-техническое обеспечение

2.3.1. Требования к аудиториям (помещениям, местам) для проведения занятий

Стандартная аудитория

2.3.2. Требования к аудиторному оборудованию, в том числе к

Требуется

2.3.3. Требования к специализированному оборудованию

Не требуется

2.3.4. Требования к специализированному программному обеспечению

Требуется

2.3.5. Требования к перечню и объёму расходных материалов

2 пачки бумаги формата А4 для проведения контрольных работ и экзамена

2.4. Информационное обеспечение

2.4.1. Список обязательной литературы

1. Бубнова Р.С., Кржижановская М.Г., Филатов С.К. Практическое руководство по терморентгенографии поликристаллов: осуществление

2. Филатов С.К. Высокотемпературная кристаллохимия. Л.: Недра. 1990. 292 с.

3. Пушаровский Д.Ю. Рентгенография минералов. М.: ЗАО «Геоинформмарк». 2000. 292 с.

4. Шепелев Ю.Ф. Инструментальные методы рентгеновской дифрактометрии поликристаллов. Учебное пособие. СПб: Изд-во СПбГУ. 2004. 56 с.

2.4.2. Список дополнительной литературы

1. Руководство по рентгеновскому исследованию минералов / Под ред. В.А. Франк-Каменецкого. Л.: Недра. 1975. 399 с.

2. Modern Powder Diffraction. Reviews in Mineralogy / Eds. D.L.Bish, J.E.Post. Washington, 1989. Vol. 20.

2.4.3. Перечень иных информационных источников

Не требуется

Раздел 3. Процедура разработки и утверждения рабочей программы

Разработчик(и) рабочей программы

Фамилия, имя, отчество	Учёная степень	Учёное звание	Должность	Контактная информация (служебный адрес электронной почты,
Бубнова Римма Сергеевна	д. хим. наук		профессор	rimma_bubnova@mail.ru

В соответствии с порядком организации внутренней и внешней экспертизы

образовательных программ проведена двухуровневая экспертиза:

первый уровень (оценка качества)		
Наименование кафедры	Дата заседания	№ протокола
второй уровень		
Экспертиза второго уровня выполнена в порядке, установленном приказом		
<i>должностное лицо</i>	<i>дата приказа</i>	<i>№ приказа</i>
(должностное лицо)	Дата принятия решения	№ документа

Иные документы об оценке качества рабочей программы

Документ об оценке качества	Дата документа	№ документа

Утверждение рабочей программы

(должностное лицо)	Дата принятия решения	№ документа

Внесение изменений в рабочую программу

(должностное лицо)	Дата принятия решения	№ документа